

Ю. П. ДРОБЫШЕВ, Р. С. НИГМАТУЛЛИН, С. П. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ЧЕРЕЗ ИЗВЕСТНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОСТЫХ ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ*

В общей задаче идентификации структуры неизвестного химического соединения по данным спектроскопии молекул (инфракрасным и электронным спектрам, спектрам ядерно-магнитного резонанса, масс-спектрам и т. п.) электронный спектр поглощения (ЭСП) используется для выявления так называемой хромофорной системы молекулы — большой группы атомов, которая в основном и определяет форму кривой ЭСП. Соединения с одинаковыми хромофорными группами имеют близкие ЭСП при одинаковых условиях эксперимента. Это позволяет идентифицировать хромофорную систему неизвестного химического соединения путем сравнения его ЭСП с коллекцией ЭСП описанных соединений [1].

Однако имеют место случаи, когда исследуемое соединение содержит две или более независимых хромофорных групп, и такая комбинация не представлена в коллекции ЭСП и, следовательно, не может быть опознана, хотя весьма вероятно, что каждый из хромофоров в отдельности содержится в этой коллекции. Известно, что ЭСП системы независимых хромофорных группировок представляет собой в шкале $\varepsilon(\lambda)$ сумму спектров отдельных хромофоров $\varphi_i(\lambda)$, где ε — коэффициент поглощения, λ — длина волны [2]. Возникает задача отыскания в большой коллекции ЭСП (порядка десятков тысяч) совокупности спектров $\varphi_i(\lambda)$, линейная комбинация которых с целочисленными коэффициентами α_i приближенно равна спектру исследуемого соединения $F(\lambda)$, т. е. $F(\lambda) \approx \sum_i \alpha_i \varphi_{ij}(\lambda)$. Математическая формулировка задачи следует ниже.

Пусть в некотором нормированном функциональном пространстве заданы множество G функций $\{\varphi_i(\lambda)\}_1^N$, функция $F(\lambda)$ и множество L целочисленных коэффициентов $\{\alpha_i\}_1^m$. Задача состоит в отыскании таких подмножеств $G_0 \subset G$ и $L_0 \subset L$, что ошибка приближения в выбранной метрике не превосходит заданной величины ε_0 :

$$\left\| F(\lambda) - \sum_{j=1}^n \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| \leq \varepsilon_0, \quad (1)$$

где $\alpha_j [1, 2, \dots, m]$, $\varphi_{ij}(\lambda) \in G_0 \subset G$; $F(\lambda)$, $\varphi_{ij}(\lambda) \geq 0$. Величина ε_0 выбирается, исходя из точности спектральных данных и вычислительного процесса.

Задача (1) допускает формулировку в терминах целочисленного программирования, однако из-за большой размерности ($N \sim 10\,000$) решение ее известными методами не представляется возможным. Метод полного перебора неприемлем вследствие больших затрат машинного времени. Методы статистического поиска неадекватны задаче.

В данной работе предлагается эвристический алгоритм направленного перебора с последовательным усечением области поиска. В основе лежит поэтапная аппроксимация одним элементом $\varphi_{ik}(\lambda)$ с соответствующим целочисленным коэффициентом α_k текущей разности между ана-

* Работа докладывалась на II Всесоюзном семинаре «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул» (Новосибирск, 1973).

лизируемой спектральной функцией $F(\lambda)$ и линейной комбинацией аппроксимирующих элементов предыдущих этапов. При этом существенную роль играет условие $\varphi_{ij}(\lambda) \geq 0$.

Пусть множество G упорядочено по величине норм $\|\varphi_i\|$ и найдена норма $\|F(\lambda)\|$. Будем рассматривать нормы элементов $\varphi_i(\lambda)$. Нормы возможных составляющих линейной комбинации в (1) принадлежат некоторым областям G_i на шкале норм. Границы этих областей определяются комбинациями элементов в (1).

Верхняя граница S_1 области G_1 равна $S_1 = \|F(\lambda)\| + \varepsilon$. Для фиксированного элемента $\varphi_1(\lambda)$ с нормой $N_1 \in G_1$ можно указать верхнюю границу S_2 области G_2 , которой соответствуют все элементы, допустимые в качестве второго слагаемого в (1). Верхняя граница S_3 определяется первыми двумя слагаемыми в (1). Вообще, S_k определяется линейной комбинацией элементов $\varphi_j(\lambda)$, $j=1, \dots, k-1$:

$$S_k = \left\| F(\lambda) - \sum_{j=1}^{k-1} \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| + \varepsilon_0. \quad (2)$$

При переходе $k-1$ элемента линейной комбинации в (1) через S_k в качестве верхней границы области G_k может быть выбран сам анализируемый элемент $\varphi^{(k-1)}(\lambda)$ без потери возможных комбинаций.

Нижние границы области G_k , $k=1, 2, \dots, n-1$, заданы условием:

$$F_k = \frac{\left\| F(\lambda) - \sum_{p=1}^{k-1} \alpha_p \varphi_{ip}(\lambda) \right\| - \varepsilon_0}{n(n-k+1)}. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) дают границы областей G_k , $k=1, \dots, n-1$.

Последняя же область G_n состоит из ряда несвязных подобластей, число которых равно m . Границы соответствующих подобластей выражаются

$$S_{n,v} = \frac{\left\| F(\lambda) - \sum_j^{n-1} \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\| + \varepsilon_0}{v}; \quad (4)$$

$$I_{n,v} = S_{n,v} - \frac{2\varepsilon_0}{v}.$$

Итак, алгоритм сводится к следующему.

1. Упорядочивается по нормам начальное множество G функций $\varphi_i(\lambda)$.
2. Вычисляется норма $\|F(\lambda)\|$.
3. Выполняется n -мерный цикл поиска в динамических областях G_k таких элементов $\varphi_i(\lambda)$, которые удовлетворяют неравенству (1). При этом коэффициенты при анализируемых элементах $\varphi^{(s)}(\lambda)$ в S -м внутреннем цикле последовательно принимают значения $1, 2, \dots, \gamma$, где γ есть целая часть выражения

$$\frac{\left\| F(\lambda) - \sum_{j=1}^{S-1} \alpha_j \varphi_{ij}(\lambda) \right\|}{\|\varphi^{(S)}(\lambda)\|}.$$

При этом все α_i и $\varphi_{ij}(\lambda)$ для $j=1, 2, \dots, S-1$ фиксированы.

4. Наборы $\{\alpha_j, \varphi_j\}_1^n$, удовлетворяющие неравенству (1) и упорядоченные по величине ошибки ε_0 , выводятся на печать.

Предложенный алгоритм реализован на языке АЛЬФА — БЭСМ. Программа занимает около 1500 ячеек. Был проведен модельный эк-

сперимент по данным электронной спектроскопии при $N=5000$, $m=3$. В качестве функции $F(\lambda)$ выбирались линейные комбинации $\varphi_i(\lambda) \in G$ с коэффициентами $\alpha_i=1, 2$. В зависимости от заданной величины ε_0 представление спектра $F(\lambda)$ было различным, однако всегда содержало искомую комбинацию. Время работы программы составляло около 1 мин. Результаты эксперимента свидетельствуют о высокой эффективности предложенного алгоритма.

Авторы признательны чл.-корр. АН СССР В. А. Коптюгу за ценные консультации и обсуждение постановки задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бочкарев, Ю. П. Дробышев, В. А. Коптюг, И. К. Коробейничева, В. И. Лобанов, Р. С. Нигматуллин. Машинная информационно-поисковая система для электронной спектроскопии.— *Автоматрия*, 1972, № 4.
2. Ч. Н. Рао. Электронные спектры в химии. М., «Мир», 1964.

Поступила в редакцию 10 января 1974 г.

УДК 661.63.001.57 : 658.5.011.56

Е. А. ДОМБРОВСКИЙ, Е. С. КРИЧЕВСКИЙ

(Таллин — Ленинград)

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ КОНКРЕТНОЙ ЗАДАЧИ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ДОЗИРОВКИ РЕАГЕНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУПЕРФОСФАТА МЕТОДОМ СТРУКТУРНОЙ ДЕКОМПОЗИЦИИ

Рассмотрим многомерный технологический объект процесса переработки апатита на суперфосфат как пример решения конкретной задачи моделирования структуры разветвленного комплекса (рис. 1). Ввиду того, что обычно сложная структура имеет высокую размерность задачи управления, при составлении физико-математической модели полезно осуществить структурную декомпозицию, что позволит на каждом уровне иерархической системы управления решать задачу приемлемой размерности [1—4].

Хотя пути решения подобных задач известны, каждый конкретный объект требует индивидуального подхода в силу специфичности технологического процесса. В частности, физико-математическое описание процесса переработки апатита на суперфосфат, насколько нам известно, в литературе отсутствует.

Рассматриваемый объект представляет собой систему химических взаимодействий горной массы (apatитового концентрата), серной кислоты и воды. На рисунках и в тексте принимаются следующие условные обозначения: Q — объемный расход; C — концентрация компонентов; W — влажность апатита; k , k_B , $K_{руб}$, K_I , K_{II} — коэффициенты пропорциональности; H — гидростатический напор; γ — удельный вес; S_I и S_{II} — площади поперечного сечения; P — давление; V — объем жидкости; c — теплоемкость; ρ — плотность; T — температура; $S_{руб}$ — поверхность теплопередачи; $\Delta R_{TC_{ji}^{c_{j+1}^{i+1}}}$, $\Delta H c_{ji}^{c_{j+1}^{i+1}}$ — интегральные скорости теплоты